

(18)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 302 336 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88111930.9

(51) Int. Cl.⁴: C07C 1/20 , C07C 29/00

(22) Anmeldetag: 25.07.88

(30) Priorität: 04.08.87 DE 3725850
11.05.88 DE 3816121

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.02.89 Patentblatt 89/06

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: EC ERDÖLCHEMIE GMBH
Postfach 75 20 02
D-5000 Köln 71(DE)

(72) Erfinder: Gabel, Christian, Dr.
Goethestrasse 69
D-4047 Dormagen 1(DE)
Erfinder: Schleppinghoff, Bernhard, Dr.
Adolf-Kolping-Strasse 5
D-4047 Dormagen 1(DE)
Erfinder: Scheef, Hans-Volker
Goethestrasse 69
D-4047 Dormagen 1(DE)
Erfinder: Köhler, Hans-Dieter, Dr.
Stürzelbergerstrasse 71
D-4047 Dormagen 5(DE)

(74) Vertreter: Gerhards, Peter, Dr. et al
Bayer AG Konzernverwaltung RP
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(54) Verfahren zur Spaltung von Alkyl-tert.-alkylethern.

(57) Alkyl-tert.-alkylether können in einer Kolonnenapparatur in Gegenwart von stark sauren Stoffen in die zugrundeliegenden Alkanole und ter.-Olefine gespalten werden, wobei man den stark sauren Stoff am Fuß der Kolonne bereitstellt. Besonders günstig gestaltet sich das Verfahren, wenn man unterhalb des obersten Kolonnenbodens dem aufströmenden tert.-Olefin einen Wasserstrom entgegenschickt, der oberhalb des Sumpfumlaufs der Kolonne wieder entnommen wird; für den Fall der Verwendung eines unlöslichen stark sauren Stoffes wird dieser in einem Katalysatorbett am Fuß der Kolonne angeordnet, und der Alkyl-tert.-alkylether wird bevorzugt zwischen Katalysatorbett und Sumpfumlaufverdampfer eingespeist.

EP 0 302 336 A1

Verfahren zur Spaltung von Alkyl-tert.-alkylethern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung von Alkyl-tert.-alkylethern in die zugrundeliegenden Alkanole und tert.-Olefine in einer Kolonnenapparatur.

Es ist bereits bekannt (DE-OS 32 10 435), Methyl-tert.-butylether (MTBE) in einer Kolonnenapparatur in Methanol und i-Buten zu spalten, wobei als Katalysator ein Kationenaustauscher auf der Basis von sulfonierten Styrol-Divinylbenzol-Harzen in verschiedenen Kolonnenschüssen angeordnet wird, zwischen denen jeweils Kolonnenschüsse mit 6 Destillationsböden jedoch ohne Kationenaustauscher angeordnet sind. Das MTBE wird oberhalb der obersten Katalysatorschüttung eingespeist. Die Katalysatorschicht wird von dem eingespeisten flüssigen MTBE und dem während der Reaktion entstehenden Methanol von oben nach unten durchströmt und vom gasförmigen entstehenden i-Buten, gegebenenfalls als Azeotrop mit Methanol, von unten nach oben durchströmt. Für die Reaktionsbedingungen findet sich in der obigen DE-OS eine Angabe von 5 bar und einer Kolonnentemperatur zwischen 45°C (Kopftemperatur) und 100°C (Sumpftemperatur). In einem solchen Verfahren ist es zu erwarten, daß 1. die Kolonne durch die dichte Katalysatorpackung sehr leicht staut und damit maßgeblich an Trennleistung einbüßt und 2. die Katalysatorschüttung durch die entgegengesetzt durchlaufenden flüssigen bzw. gasförmigen Ströme ständig umgeschichtet wird, wobei eine Kanalbildung in den Katalysatorschüttungen sehr wahrscheinlich ist. Durch solch eine Kanalbildung würde der größte Teil der Katalysatormasse von den durchströmenden Stoffen nicht berührt und damit völlig ungenügend ausgenutzt. Die Montage einer solchen Kolonnenapparatur, die Einbringung des Katalysators in den vorgesehenen Kolonnenschüssen und natürlich jeder Austausch des Katalysators gestalten sich umständlich und damit kostspielig. i-Buten, das erst in den unteren Katalysatorschichten entstanden ist, muß auf dem Wege nach oben sämtliche darüberliegenden Katalysatorschichten und -schüttungen durchströmen; hierbei kann eine unerwünschte Dimerisierung zu Diisobutylen nicht ausgeschlossen werden, die die Ausbeute an i-Buten mindert und zusätzliche Aufarbeitungsschwierigkeiten für das Sumpfprodukt bringt. In ähnlicher Weise unterliegt Methanol, das durch Spaltung in den oberen Katalysatorschichten entstanden ist, bei seinem Wege zum Kolonnensumpf der Gefahr der Dimethyletherbildung an dem sauren Katalysatorharz. Die Bildung unerwünschter Nebenprodukte wird durch die hohe Temperatur im unteren Teil der Kolonne noch gefördert.

Es wurde ein Verfahren zur Spaltung von Alkyl-tert.-alkylethern in die zugrundeliegenden Alkanole und tert.-Olefine in Gegenwart von stark sauren Stoffen in einer Kolonnenapparatur gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der stark saure Stoff am Fuß der Kolonne bereitgestellt wird.

Als zugrundeliegende Alkanole seien beispielsweise primäre oder sekundäre C₁-C₄-Alkanole genannt, wie Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, n-Butanol oder sec.-Butanol. In bevorzugter Weise seien die primären Alkanole genannt und unter diesen wieder Methanol oder Ethanol; Methanol ist besonders bevorzugt.

Als zugrundeliegende tert.-Olefine seien beispielsweise C₄-C₇-tert.-Olefine genannt, wie i-Buten, i-Amylene, i-Hexene oder i-Heptene. In bevorzugter Weise seien i-Buten und die i-Amylene genannt.

Als Alkyl-tert.-alkylether kommen daher in Frage: Methyl-tert.-butylether (MTBE), tert.-Amyl-methylether (TAME), Methyl-tert.-hexylether, Methyl-tert.-heptylether, Ethyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-amylether, Ethyl-tert.-hexylether, Ethyl-tert.-heptylether und andere.

Als stark saure Stoffe kommen sowohl lösliche, niedermolekulare Stoffe anorganischer oder organischer Natur als auch unlösliche, hochpolymere Stoffe anorganischer oder organischer Nature in Frage. Zur ersten Gruppe gehören beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Ameisensäure, Trifluormethansulfonsäure und ähnliche; sie bewirken im Rahmen ihrer Löslichkeit die homogen-katalytische Spaltung der genannten Ether. Zur zweiten Gruppe gehören Stoffe wie saures SiO₂, saures Al₂O₃, Polyphosphorsäuren, bestimmte Fluoride, saure Zeolithe, wie Mordenite und andere, aber auch neutrale Stoffe, die mit starken Säuren behandelt worden sind, wie mit H₂SO₄ oder H₃PO₄ getränkte Kieselsäuren, Aluminiumoxide oder andere anorganische Trägermaterialien, sowie sulfonierte Kohlen, ferner organische stark saure Kationenaustauscher, wobei alle genannten Stoffe in der H⁺-Form verstanden werden; sie bewirken eine heterogenkatalytische Spaltung der genannten Ether.

Von den genannten Stoffen werden die unlöslichen, hochpolymeren bevorzugt, in besonderer Weise die stark sauren Kationenaustauscher in der H⁺-Form.

Als stark saure Kationenaustauscher kommen beispielsweise solche auf der Basis von Styrol-Divinylbenzol-Harzen, Phenol-Formaldehyd-Harzen oder Cumaron-Inden-Harzen in Frage, deren aromatische Kerne Sulfonsäuregruppen tragen. In bevorzugter Weise kommen die unter verschiedenen Handelsnamen erhältlichen sulfonierten Styrol-Divinylbenzol-Harze in Frage. Diese Kationenaustauscher werden in der H⁺-Form eingesetzt.

Als Kolonnenapparatur kommt eine solche in Frage, wie sie dem Fachmann für Destillations- und/oder Extraktionszwecke bekannt ist und entsprechend ausgerüstet ist.

Erfindungsgemäß wird der stark saure Stoff am Fuß der Kolonne bereitgestellt. In bevorzugter Weise liegt der stark saure Stoff im Umlauf der Sumpfheizung der Kolonne vor.

- 5 Bei löslichen, niedermolekularen, stark sauren Stoffen kann beispielsweise eine Einspeisung in den unteren Teil der Kolonne vorgenommen werden, die separat vom oder gemeinsam mit dem zu spaltenden Ether erfolgt. Theoretisch genügt eine einmalige Einspeisung des stark sauren Stoffes, der am Fuß der Kolonne verbleibt, während der Ether in seine Spaltprodukte zersetzt wird und in dieser Form die Kolonne über deren Kopf oder an Stellen oberhalb des Sumpfes der Kolonne verläßt; praktisch wird jedoch zur Ausschleusung von unerwünschten Nebenprodukten ein kleiner Reinigungsstrom am Fuß der Kolonne entnommen, der stets etwas stark sauren Stoff als Verlust enthält. Solche Verluste werden durch Nachdosieren des stark sauren Stoffes ausgeglichen.

- 10 Unlösliche, polymere Stoffe der genannten Art zeigen keine Verluste über einen Reinigungsstrom und sind daher bevorzugt. Dies gilt in besonderem Maße für stark saure Kationenaustauscher, die daher in der Folge beispielhaft für die weitere Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens stehen.

- Der Sumpfumlauf durchströmt also erfindungsgemäß stets abwechselnd den Kationenaustauscher als Beispiel für einen unlöslichen, polymeren, stark sauren Stoff und die indirekte Kolonnenheizung, die elektrisch oder mit Hilfe eines separaten Wärmeträgerstroms (Dampf, Wärmeträgerflüssigkeit) betrieben wird. Der Sumpfumlauf kann hierbei durch die von der Sumpfheizung hervorgerufenen Konvektion oder als Zwangsumlauf mit Hilfe von Pumpen bewirkt werden. Hierbei kann der durch eine Pumpe bewirkte Zwangsumlauf auch entgegen der Konvektionswirkung geführt werden, so daß es grundsätzlich möglich ist, den Sumpfumlauf unterhalb seiner Entnahme in die Kolonne wieder zurückzuführen und damit den im Sumpf angeordneten Kationenaustauscher von unten her anzuströmen. Es ist jedoch bevorzugt, den Kationenaustauscher von oben her anzuströmen, was durch Konvektion oder durch Zwangsumlauf bewirkt werden kann.

- 25 In überraschend vorteilhafter Weise erlaubt die erfindungsgemäße Anordnung des Kationenaustauschers als Beispiel für einen unlöslichen, polymeren, stark sauren Stoff die rasche Entfernung der Spaltprodukte vom Kationenaustauscher, so daß nachträgliche Reaktionen des tert.-Olefins (zum Dimeren) oder des Alkanols (zum Dialkylether) wirkungsvoll unterdrückt werden können. Insbesondere wird bei der Spaltung von Methyl-tert.-alkyl-ethern die Bildung des Dimethylethers unterdrückt, der die Reindarstellung der Spaltprodukte sehr erschwert. Desweiteren ist es durch die unmittelbare Nachbarschaft des angeordneten Kationenaustauschers und der Sumpfheizung möglich, die zur Spaltung der Alkyl-tert.-alkylether erforderliche Temperatur sehr viel genauer einzustellen und damit eine unnötige thermische Belastung der Reaktionsprodukte zu vermeiden.

- 35 Der Fuß der Kolonne, bevorzugt der Sumpfumlauf, hat eine Temperatur von beispielsweise 50-100°C, bevorzugt 55-85°C, besonders bevorzugt 60-80°C. Für den Fall, daß Alkyl-tert.-alkylether mit mehr als 6 Gesamt-C-Atomen gespalten werden, kann es nötig sein, die Obergrenze der genannten Temperaturbereiche um 10-20°C hinaufzusetzen. Es kann weiterhin bei Benutzung der obengenannten anorganischen unlöslichen stark sauren Stoffe günstig sein, Temperaturen bis zu 200°C, bevorzugt bis zu 160°C, anzuwenden. Für den Fall der leichter siedenden Ether unter den obengenannten wird dann in fachmännischer Weise unter einem solchen Druck gearbeitet, daß am Fuß der Kolonne eine flüssige Phase aufrechterhalten bleibt.

- Es ist bevorzugt, innerhalb des genannten Temperaturbereiches, sei es der Bereich von 50-100°C oder ein bei höheren Ethern um 10-20°C nach oben erweiterter Bereich oder schließlich der beschriebene, bis zu 200°C reichende Bereich bei der maximalen Siedetemperatur des im Sumpf umlaufenden Reaktionsgemisches zu arbeiten, die sich aufgrund der übrigen Kolonnenbedingungen einstellt. Hierdurch ist ein möglichst rasches Ausgasen der nach oben abströmenden gasförmigen Spaltprodukte gewährleistet. Unter den zu berücksichtigenden Kolonnenbedingungen sei besonders auf den einzustellenden Druck hingewiesen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich auch unter vermindertem Druck durchgeführt werden, jedoch ist ein solch verminderter Druck wegen der schwierigen Kondensation des tert.-Olefins am Kolonnenkopf weniger bevorzugt und findet nur bei tertiären Olefinen Anwendung, die mehr als 6 C-Atome aufweisen. Die Kolonne wird daher bevorzugt bei normalem oder schwach erhöhtem Druck, beispielsweise 1-5 bar, betrieben. Beim Arbeiten unter Normaldruck lastet jedoch auf dem Kolonnensumpf zumindest der dem Fachmann bekannte und von der Kolonnenhöhe abhängige Differenzdruck.

- 55 Die erfindungsgemäße Anordnung des Kationenaustauschers erlaubt Anströmgeschwindigkeiten durch den Sumpfumlauf in einen sehr großen Bereich. Diese Anströmgeschwindigkeiten werden definiert als LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) und nehmen Werte von $\alpha = 1-100$, bevorzugt 10-50 Liter Sumpfumlauf pro Liter Kationenaustauscher pro Stunde an. Der zu spaltende Ether wird dem Sumpfumlauf in einer

Menge von 0,5-10, bevorzugt 3-8 l Ether pro l Kationenaustauscher pro Stunde zugesetzt.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das durch die Spaltung entstehende tert.-Olefin am Kopf der Kolonne, gegebenenfalls als Azeotrop mit gleichzeitig entstehendem Alkanol, entnommen. Der größte Teil des durch die Spaltung entstehenden Alkanols wird dem Sumpfablauf, gemeinsam mit geringen Mengen

5 nicht gespaltenen Ethers und geringen Mengen an Nebenprodukten entnommen.
In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Kolonne unterhalb der oberen Kolonnenböden ein Wasserstrom zugeführt. Dieser Wasserstrom bewirkt eine Wäsche des am Kolonnenkopf entnommenen tert.-Olefins und erlaubt die Entnahme des bei der Spaltung entstehenden Alkanols als Gemisch mit Wasser von einem der unteren Böden oberhalb des Kolonnensumpfes. Der Zulauf

10 des zu spaltenden Alkyl-tert.-alkylethers liegt vorzugsweise unter der Entnahme des genannten Wasserstromes. Die Wassermenge beträgt hierbei 2-6 Gew.-Telle pro 1 Gew.-Teil des auszuwaschenden Alkanolmenge.
Bei dieser vorteilhaften Verfahrensvariante wird dem Sumpfablauf nur ein kleiner Reinigungsstrom entnommen, der im wesentlichen aus nicht umgesetztem Alkyl-tert.-alkylether und geringen Mengen an

15 Hochsiedern besteht.
Anhand der beigefügten Abbildung sei das erfindungsgemäße Verfahren in seiner geschilderten günstigen Variante unter Benutzung eines unlöslichen, hochpolymeren, stark sauren Stoff erläutert:

Eine mit Destillations- und/oder Extraktionseinrichtungen versehene Kolonne (1) wurde im Sumpfumlauf mit einer Schüttung von unlöslichem, hochpolymeren, stark saurem Stoff (2) versehen. Zum Sumpfumlauf gehört ferner die indirekte Sumpfheizung (3), die in der Abbildung beispielhaft zeigt, daß der Sumpfumlauf

20 über die Leitungen (4), (5) und (6) mittels der an (3) entstehenden Konvektionsströmung (2) von oben anströmt. (7) ist die Entnahmeleitung für einen Reinigungsstrom (etwas nicht umgesetzter Ether und Höhsieder). Über (8) wird der Kolonne Wasser zugeführt, das über (9) wieder entnommen wird; das über (9) entnommene Wasser enthält mindestens einen Teil des bei der Spaltung entstehenden Alkanols. Der zu spaltende Alkyl-tert.-alkylether wird über die Leitung (10) der Kolonne zugeführt. Am Kolonnenkopf wird

25 über (11) das bei der Spaltung entstehende tert.-Olefin entnommen.
Das über (11) entnommene tert.-Olefin wird in (12) kondensiert und teilweise über (13) als Rücklauf auf die Kolonne gegeben, teilweise über (14) als Produkt entnommen. Für den Fall, daß das tert.-Olefin als Azeotrop mit Alkanol über (11) entnommen werden soll, insbesondere bei Fortfall des oben beschriebenen

30 Waschwasserstroms, kann der in der Zeichnung durch eine gestrichelte Linie umfaßte Bereich mit (12) und (13) entfallen; (11) mündet sodann direkt in (14).

Beispiele

35

Allgemeine Versuchsbeschreibung

40 Die Versuche wurden in einer Druckkolonne aus Stahl mit einem Innendurchmesser von 50 mm durchgeführt. Auf den Verdampfer waren drei Kolonnenschüsse zu je einem Meter montiert. Die Kolonne hatte 20 praktische Böden und war bis zu einem Betriebsdruck von 20 bar ausgelegt. Der Aufbau entsprach der beiliegenden Zeichnung.

Alle in und aus der Kolonne führenden Produktströme waren mengengeregelt.

45

Einsätze			
Ether Wasser	Einspeisung	am Sumpf am 18. Boden	der Kolonne über (10) der Kolonne über (8)
	Einspeisung		
Abnahmen			
i-Amylen	Abzug	am Kopf	der Kolonne über (11)
i-Buten	Abzug	am Kopf	der Kolonne über (11)
Methanol	Abzug	am 10. Boden	der Kolonne über (9)
Methanol/Wasser	Abzug	am 10. Boden	der Kolonne über (9)
Die Beheizung des Verdampfers erfolgte elektrisch.			

55

Als Katalysator zur Etherspaltung wurde in einem Bett im Umlaufverdampfer handelsüblicher starksaurer, makroporöser Styrol-Divinylbenzol-Kationenaustauscher mit SO_3H -Gruppen (z.B. SPC 118 von Fa. Bayer) eingesetzt.

Die Ether wurden in einer Reinheit von > 99% eingesetzt.

5 Als Waschwasser wurde vollentsalztes Wasser eingesetzt.

Beispiel 1 Alleinige TAME-Spaltung in der Kolonne

10

Reaktionsbedingungen:

- 15 - Einsatz-TAME (gaschromatographisch) > 99,9 Gew.-%
 - Sumpftemperatur (= Spalttemperatur) 70,5 °C
 - Kopftemperatur 32,5 °C
 - Kolonnendruck 1,0 bar
 - Rückflußverhältnis (R/E) 4,0
 20 - Katalysatormenge 0,1 Liter
 - zugesetzter TAME pro Stunde 0,6 Liter

25

30

35

40

Stoffe:					
Einsatz		Abnahme			
Stelle	Einspeisung	Kopf	Seite	Sumpf	Summe
Komponente:					
Gesamt (g/h)	438,0	247,9	167,1	23,0	438,0
TAME (g/h)	438,0	< 0,1	77,3	20,3	97,6
i-Amylen (g/h)	< 0,1	221,4	9,9	1,7	233,0
Methanol (g/h)	< 0,1	26,5	79,9	0,7	107,1
Höhere (g/h)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	0,3
Umsatz TAME : 438,0 - 97,6 = 340,4 g (3,34 Mol) = 77,7 %					
Ausbeute i-Amylen : = 233,3 g (3,33 Mol)					
Ausbeute Methanol : = 107,1 g (3,34 Mol)					

Beispiel 2 TAME-Spaltung und Methanolextraktion in einer Kolonne

45

Reaktionsbedingungen:

- 50 - Einsatz-TAME (gaschromatographisch) > 99,9 Gew.-%
 - Sumpftemperatur (= Spalttemperatur) 68,4 °C
 - Kopftemperatur 35,8 °C
 - Kolonnendruck 1,0 bar
 - Rückflußverhältnis (R/E) 4,0
 55 - Katalysatormenge 0,1 Liter
 - LHSV (liquid hourly space velocity) 6,0

Stoffe:					
Einsatz		Abnahme			
Stelle	Einspeisung	Kopf	Seite	Sumpf	Summe
Komponente:					
Gesamt (g/h)	1038,0	284,0	731,0	23,0	1038,0
TAME (g/h)	438,0	< 0,1	< 0,1	15,8	15,8
Wasser (g/h)	600,0	< 0,1	600,0	0,1	600,1
i-Amylen (g/h)	< 0,1	284,0	< 0,1	2,3	286,3
Methanol (g/h)	< 0,1	< 0,1	131,0	1,1	132,1
Höhere (g/h)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,7	3,7
Umsatz TAME : $438,0 - 15,8 = 422,2$ g (4,14 Mol)					
= 96,3 %					
Ausbeute i-Amylen : = 290,0 g (4,14 Mol)					
Ausbeute Methanol : = 132,1 g (4,13 Mol)					

Beispiel 3 MTBE-Spaltung und Methanolextraktion in einer Kolonne

Reaktionsbedingungen:

- Einsatz-MTBE (gaschromatographisch) > 99,9 Gew.-%
- Sumpftemperatur (= Spalttemperatur) $96,5^{\circ}\text{C}$
- Kopftemperatur $41,6^{\circ}\text{C}$
- Kolonnendruck 5,0 bar
- Rückflußverhältnis (R/E) 6,5
- Katalysatormenge 0,5 Liter
- LHSV (liquid hourly space velocity) 8,0

Stoffe:					
Einsatz		Abnahme			
Stelle	Einspeisung	Kopf	Seite	Sumpf	Summe
Komponente:					
Gesamt (g/h)	6960,0	1700,0	4970,0	290,0	6960,0
MTBE (g/h)	2960,0	< 0,1	46,0	237,0	283,0
Wasser (g/h)	4000,0	< 0,1	4000,0	0,1	4000,0
i-Buten (g/h)	< 0,1	1700,0	< 0,1	4,0	1704,0
Methanol (g/h)	< 0,1	< 0,1	924,0	49,0	973,0
Umsatz MTBE : $2960,0 - 290,0 = 2670,0$ g (30,4 Mol)					
= 90,2 %					
Ausbeute i-Buten : = 1704,0 g (30,4 Mol)					
Ausbeute Methanol : = 973,0 g (30,4 Mol)					

Ansprüche

1. Verfahren zur Spaltung von Alkyl-tert.-alkylethern in die zugrundeliegenden Alkanole und tert.-Olefine in Gegenwart von stark sauren Stoffen in einer Kolonnenapparatur, dadurch gekennzeichnet, daß der stark saure Stoff am Fuß der Kolonne bereitgestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß unlösliche, hochpolymere, stark saure Stoffe eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß stark saure Kationenaustauscher in der H^+ -Form eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der stark saure Stoff im Umlauf der Sumpfheizung der Kolonne vorliegt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der unlösliche, hochpolymere, stark saure Stoff im Umlauf der Sumpfheizung der Kolonne angeordnet ist und von oben angeströmt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sumpfumlauf eine Temperatur von 50 bis 200 °C hat.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Sumpfumlauf die aufgrund der Kolonnenbedingungen sich ergebende Siedetemperatur hat.
8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der den stark sauren Kationenaustauscher in der H^+ -Form anströmende Sumpfumlauf eine Temperatur von 50 bis 100 °C, bevorzugt 55 bis 80 °C, besonders bevorzugt 60 bis 80 °C hat.
9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß am unlöslichen, hochpolymeren, stark sauren Stoff eine LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) von $a = 1-100$ Liter Sumpfumlauf pro Liter unlöslicher, hochpolymerer, stark saurer Stoff pro Stunde, bevorzugt $a = 10$ bis 50, eingestellt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem als Kopfstrom der Kolonne entnommenen tert.-Olefin unterhalb der oberen Kolonnenböden ein Wasserstrom entgegengeschickt wird, der oberhalb des Kolonnensumpfes wieder der Kolonne entnommen wird und der 2 bis 6 Gew.-Teile pro 1 Gew.-Teil der auszuwaschenden Alkanolmenge beträgt.

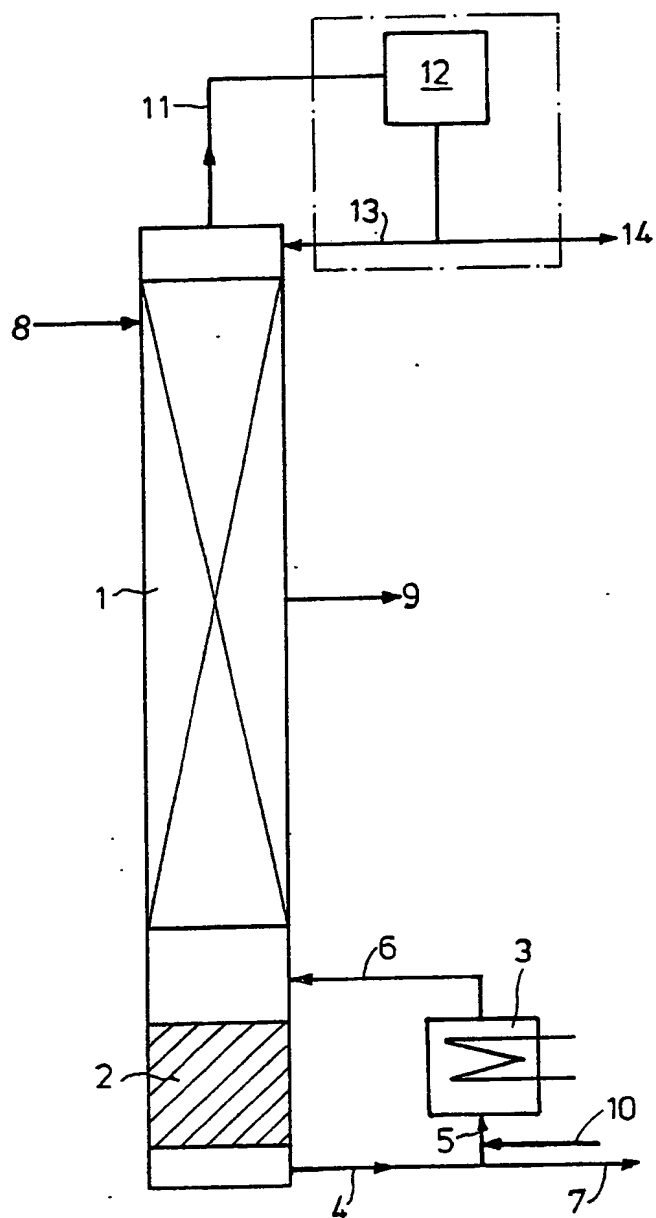


FIG.1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 1930

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.4)
D,Y	DE-A-3 210 435 (SNAM PROGETTI) * Ansprüche; Beispiel *	1-3	C 07 C 1/20 C 07 C 29/00
X,Y	EP-A-0 008 860 (CHEMICAL RESEARCH AND LICENSING CO.) * Beispiele 4-5; Figur 1 *	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.4)
			C 07 C 1/00 C 07 C 29/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-11-1988	Prüfer VAN GEYT J.J.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)

Is Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)